

# 茶多酚与低分子有机酸活化土壤矿质元素的差异研究\*

何刚 袁大刚<sup>†</sup> 赵燕 骆强 张东坡 王昌全

(四川农业大学资源环境学院, 成都 611130)

**摘要** 通过浸提试验比较了浓度均为 5 mmol L<sup>-1</sup> 的茶多酚 (TPs) 和低分子有机酸 (LMWOAs) 对 3 种酸性土壤矿质元素活化的差异。结果表明:对于 Si、Al、Fe, 其活化量在漂洗水稻土和黄壤上为 LMWOAs > TPs, 在酸性紫色土上则为 TPs > 苹果酸 (Si 的活化量为 TPs > LMWOAs), 表明 TPs 在初育土脱硅过程中发挥着重要作用, 预示植茶有利于初育土向地带性土壤演化; 对于盐基离子, 3 种土壤 Ca 的活化量均为苹果酸 > TPs, Mg、K 的活化量均为 LMWOAs > TPs, Na 的活化量均为茶叶提取物 > 柠檬酸 > 苹果酸 (在漂洗水稻土上为 TPs > LMWOAs); TPs 对 Ca、K、Na 的活化量均以漂洗水稻土最大, 表明植茶可显著促进漂洗水稻土盐基离子的活化与迁移, 在提高其有效性的同时可能加速土壤酸化。

**关键词** 茶多酚; 低分子有机酸; 矿质元素; 活化

**中图分类号** S153 **文献标识码** A

低分子有机酸 (LMWOAs) 指相对分子质量小于 500 的含羧基化合物, 可由根系分泌、植物残体分解和土壤微生物在代谢过程中产生, 在土壤灰化过程<sup>[1]</sup>、矿物溶解、养分循环与利用、退化土壤修复<sup>[2]</sup> 等方面起着重要作用。植物多酚是一类广泛存在于植物叶、根、果等器官中的重要次生代谢产物, 其同样在土壤灰化过程<sup>[3]</sup>、矿物溶解<sup>[4]</sup>、养分循环与利用<sup>[5]</sup> 及退化土壤修复<sup>[6]</sup> 等方面发挥重要作用。

茶树在生长过程中产生大量的多酚物质 (即茶多酚, TPs)。TPs 在茶叶中的含量达 18%~36%, 且大部分溶解于水, 是茶园土壤多酚的主要来源<sup>[7]</sup>; 在土壤-茶园生态系统中, 茶树落叶等凋落物归还到土壤的量每年可达 3~5 t hm<sup>-2</sup><sup>[8]</sup>, 而且茶园土壤酚类物质积累量随植茶年限增长而增加<sup>[9]</sup>。在 TPs 组份中, 以儿茶素类最多, 占 TPs 总量的 70%~80%, 儿茶素类中又以表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG) 含量最高。同时, 茶树在生长过程中根系会分泌一定量的 LMWOAs, 包括草酸、柠檬酸和苹果酸等<sup>[10]</sup>。

由于茶叶的经济效益较高, 近年来, 茶园面积增加较快, 川西地区大面积的漂洗水稻土、黄壤和酸性紫色土被用于茶树种植, 这种土地利用方式的改变将对土壤性质产生重要影响。作为弱酸的 TPs 和 LMWOAs 均有一定的络合作用和质子作用, 对土壤矿质元素活化有一定的相似性, 但它们分别携带酚羟基和羧基功能团, 对土壤矿质元素的活化应具有一定的差异性, 而目前进行比较研究的还不多见。鉴于此, 本文以茶叶提取物、儿茶素、EGCG 和草酸、柠檬酸、苹果酸等物质为浸提剂, 开展上述 3 种土壤的浸提试验, 探讨 TPs 和 LMWOAs 对不同土壤矿质元素活化效应的异同, 以期深化 TPs 与 LMWOAs 在土壤发生中的作用的认知, 为养分管理及退化土壤修复提供一定理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤与茶多酚和低分子有机酸

供试土壤为漂洗水稻土 (漂白铁聚水耕人为土)、黄壤 (普通筒育常湿淋溶土) 和酸性紫色土 (酸

\* 国家自然科学基金面上项目 (41371230) 资助

<sup>†</sup> 通讯作者, E-mail: gangday@sohu.com

作者简介: 何刚 (1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事土壤资源可持续利用研究。E-mail: 981493523@qq.com

收稿日期: 2014-01-14; 收到修改稿日期: 2014-06-06

性紫色湿润锥形土),分别采集于名山县、邛崃市和大邑县。漂洗水稻土和黄壤均发育于第四纪更新统冰水沉积物母质,而酸性紫色土发育于紫色砂岩残-坡积物母质。样品采集时,为了减少有机质及种

茶过程中积累在土壤中的 TPs 和 LMWOAs 对研究的影响,选择非茶园植被下的土壤,土层深度均为 30~50 cm。供试土壤基本化学性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本化学性质

Table 1 Basic and chemical properties of tested soils

土壤类型 Soil type	pH	有机质 Organic matter (g kg <sup>-1</sup> )		矿质全量元素 Total contents of major elements (g kg <sup>-1</sup> )					
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
漂洗水稻土 Albic Fe-accumuli-Stagnic Anthrosols	5.99	3.66	694.9	140.8	38.18	11.47	7.27	26.93	2.62
黄壤 Typic Haplic-Perudic Argosols	4.50	13.14	744.6	57.14	52.14	8.60	5.70	15.57	3.01
酸性紫色土 Dystric Purpli-Udic Cambosols	4.64	12.10	704.2	120.9	55.48	11.51	12.02	55.64	7.02

土壤类型 Soil type	游离氧化物 Free oxides (g kg <sup>-1</sup> )		无定形氧化物 Amorphous oxides (g kg <sup>-1</sup> )			络合态氧化物 Complex oxides (g kg <sup>-1</sup> )		交换性阳离子 Exchangeable cations (cmol kg <sup>-1</sup> )					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sup>+</sup>	1/3Al <sup>3+</sup>	1/2Ca <sup>2+</sup>	1/2Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
漂洗水稻土 Albic Fe-accumuli-Stagnic Anthrosols	4.03	9.95	0.26	0.92	1.79	0.37	0.06	0.10	0.99	1.92	0.68	0.13	0.05
黄壤 Typic Haplic-Perudic Argosols	4.90	17.18	0.32	1.20	6.97	0.47	1.38	0.18	3.30	1.34	0.74	0.09	0.03
酸性紫色土 Dystric Purpli-Udic Cambosols	2.88	13.96	0.19	1.12	5.25	0.54	0.54	0.16	4.05	2.04	1.86	0.12	0.04

茶叶提取物、儿茶素和 EGCG 由湖州荣凯植物提取公司生产,纯度 >98%;草酸、苹果酸和柠檬酸由成都市科龙化工试剂厂生产,分析纯。

## 1.2 试验设计

本试验共设置 7 个处理,分别为:(1)茶叶提取物,(2)儿茶素,(3)EGCG,(4)草酸,(5)柠檬酸,(6)苹果酸,(7)去离子水(CK)。参照刘志光和徐仁扣<sup>[11]</sup>有关酚与有机酸的浓度设置,同时考虑到 EGCG 浓度为 10 mmol L<sup>-1</sup> 时已较难溶于水,各 TP 和 LMWOA 的浓度均设置为 5 mmol L<sup>-1</sup>。每个处理重复 3 次。同时设置空白试验。

具体操作步骤:先准确称取若干份过 2 mm 尼龙筛、质量为 15.00 g 的风干样于一系列 250 ml 聚乙烯塑料瓶中,再按 1:10 的土液比<sup>[12]</sup>,用分液器分别准确加入各 TP、LMWOA 溶液和去离子水,接着在往复式振荡机上振荡 2 h<sup>[11]</sup> (180 r min<sup>-1</sup>),于

8 000 r min<sup>-1</sup> 条件下离心 5 min,最后取过 0.45 μm 微孔滤膜的上清液,立即测定滤液 pH、Eh 和 Si、Al、Fe 及 Ca、Mg、K、Na 浓度。

## 1.3 测定方法

土壤 pH 采用电位法测定;有机质采用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 消化法测定;全量 Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na 采用 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 熔融—电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法测定;游离 Al、Fe 采用 DCB 提取,活性 Si、Al、Fe 采用 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 提取,络合 Al、Fe 采用 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 提取,提取液中的 Si 采用 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·FeSO<sub>4</sub> 比色法测定,Al 采用 Al 试剂比色法测定,Fe 采用邻菲罗啉比色法测定;交换性 Al<sup>3+</sup> 采用 KCl 浸提,交换性 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 采用 NH<sub>4</sub>OAc(pH7.0) 浸提,均采用 ICP-AES 测定;交换性 H<sup>+</sup> 采用 KCl 浸提—NaOH 滴定法测定。上述指标均参照文献<sup>[13]</sup> 进行。

TPs 及 LMWOAs 浸提液 pH 采用电位法进行测定<sup>[13]</sup>, Eh 采用铂电极去极化法测定<sup>[14]</sup>, Si、Al、Fe 和 Ca、Mg、K、Na 采用 ICP-AES 法测定。

#### 1.4 数据处理

采用 Excel 2007 软件进行常规统计分析与制图, 采用 SPSS 20.0 软件进行相关分析, 采用 DPS 7.05 进行方差分析与多重比较。

## 2 结果与讨论

### 2.1 茶多酚和低分子有机酸对土壤硅、铝、铁活化的影响

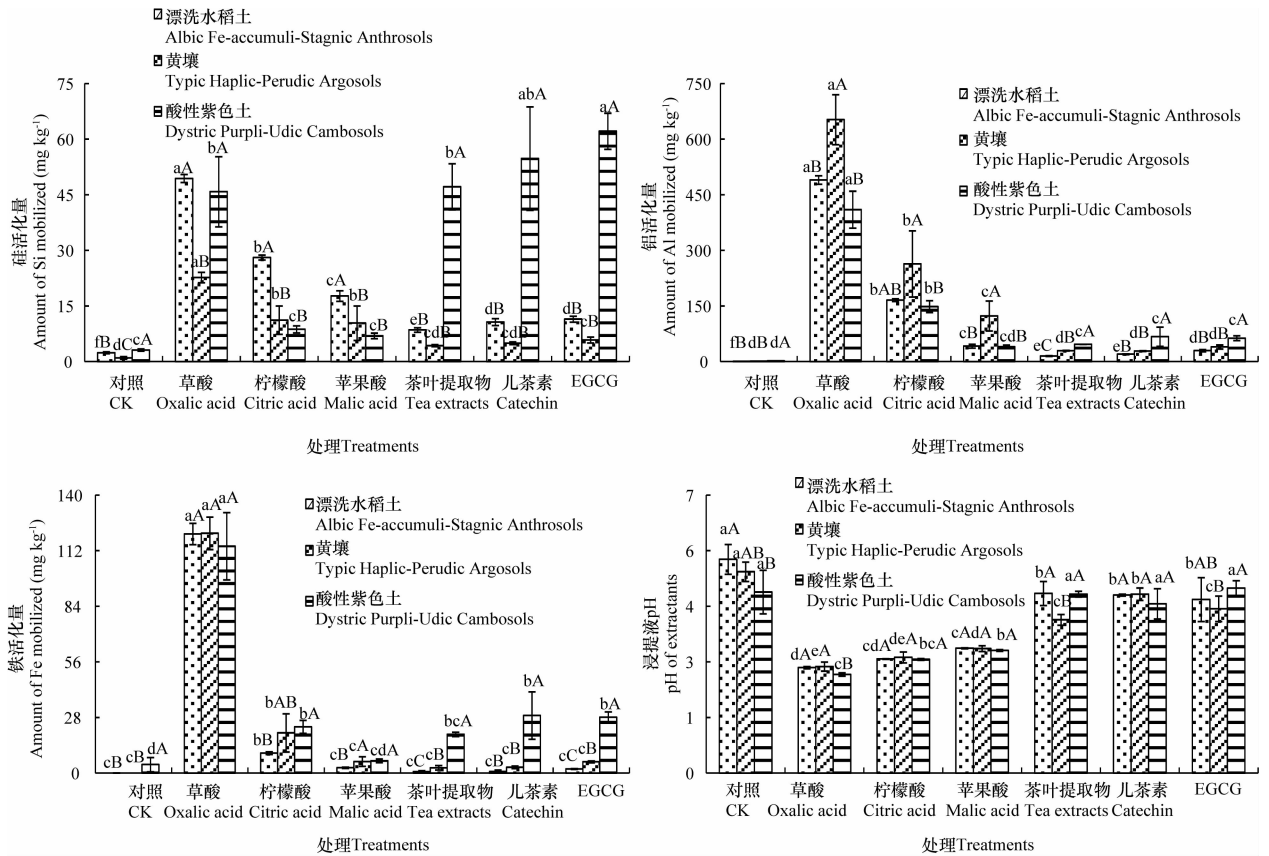
**2.1.1 硅** Si 是地壳中含量第二的元素, 是许多生物必需的营养成分, 其生物地球化学循环与全球碳循环及气候变化密切相关。脱硅作用是热带、亚热带地区富铁土纲和铁铝土纲的主要成土过程。由图 1 可知, TPs 和 LMWOAs 对土壤 Si 活化量的影响在漂洗水稻土和黄壤上均表现为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸 > EGCG > 儿茶素 > 茶叶提取物 > CK (与 CK 相比, 儿茶素和茶叶提取物不能显著促进黄壤 Si 的活化), 而在酸性紫色土上则表现为 EGCG > 儿茶素 > 茶叶提取物 > 草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸 > CK (与 CK 相比, 柠檬酸和苹果酸不能显著促进其活化)。3 种 TPs 对不同土壤 Si 活化量的影响均表现为 EGCG > 儿茶素 > 茶叶提取物, 表明 EGCG 是 TPs 中活化能力较强的单体。3 种 LMWOAs 对不同土壤 Si 活化的影响均为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸, 这主要与其解离常数高低有关。草酸、柠檬酸和苹果酸的解离常数  $pK_{a1}$  分别为 1.25、3.13 和 3.46<sup>[15]</sup>, 可见草酸解离常数最低, 因而释放  $H^+$  的能力最强, 导致矿物释放 Si 的量最大<sup>[16]</sup>, 而李平和王兴祥<sup>[17]</sup> 在 LMWOAs 对红壤 Si 淋失的影响研究表明 Si 的淋出量为柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸。TPs 对漂洗水稻土和黄壤 Si 活化的促进作用弱于 LMWOAs, 而对酸性紫色土 Si 活化的促进作用总体强于 LMWOAs。

三种 TPs 对 Si 活化量的影响均表现为酸性紫色土 > 漂洗水稻土 > 黄壤; 而在 3 种 LMWOAs 中, 柠檬酸和苹果酸对 Si 活化量的影响表现为漂洗水稻土 > 黄壤 > 酸性紫色土, 草酸处理则表现为漂洗水稻土 > 酸性紫色土 > 黄壤。Li 等<sup>[18]</sup> 的 LMWOAs 作用下 Al 释放机理研究表明, Si 累积释放量为老成土 > 氧化土, 同样表明土壤类型会影响 Si 的活化。

**2.1.2 铝** Al 是地壳中最丰富的金属元素, 其络合淋溶是土壤灰化的重要过程, 而铝毒是酸性土

壤上植物生长最主要的限制因素<sup>[19]</sup>。从图 1 可见, 与 Si 的活化类似, TPs 和 LMWOAs 对 Al 的活化量在漂洗水稻土和黄壤上均表现为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸 > EGCG > 儿茶素 > 茶叶提取物 > CK (与 CK 比, TPs 不能显著促进黄壤 Al 的活化); 但不同的是, 它们在酸性紫色土上表现为草酸 > 柠檬酸 > 儿茶素 > EGCG > 茶叶提取物 > 苹果酸 > CK (与 CK 比, 苹果酸不能显著促进其活化)。在 3 种 TPs 中, 对同一土壤 Al 的活化量均表现为茶叶提取物最小, 这可能与其分子量和邻位酚羟基数相关<sup>[20]</sup>, 茶叶提取物分子量最小, 邻位酚羟基少, 从而导致其对土壤 Al 的活化量小; EGCG 分子量最大, 邻位酚羟基多, 与 Al 发生络合反应的机会多, 从而使其对土壤 Al 的活化量大。在 3 种 LMWOAs 中, 对同一土壤 Al 的活化表现为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸, 这与其解离常数大小顺序一致,  $H^+$  的释放量依次减少, 其通过交换作用解吸下来的 Al 相应地依次减少, 但与其络合稳定常数(草酸、柠檬酸和苹果酸与 Al 的络合物稳定常数  $\log K_s$  分别为 6.16、7.98、5.40<sup>[21]</sup>)不一致。李九玉和徐仁扣等<sup>[19, 21-22]</sup> 研究既有柠檬酸 > 草酸的现象, 也有草酸 > 柠檬酸的现象, 其解释为尽管络合能力较强的草酸、柠檬酸和苹果酸主要通过络合作用促进 Al 的释放, 且这种促进作用随络合能力的增强而增加<sup>[19]</sup>, 但 pH<sup>[22]</sup>、有机酸解离常数<sup>[19, 21]</sup> 也是重要影响因素。草酸作用下 3 种酸性土壤 Al 的活化量(图 1)均大于土壤的交换性  $Al^{3+}$  含量(表 1), 进一步说明草酸确实促进了铝硅酸盐的风化。

同一 TP 对土壤 Al 活化的影响均表现为酸性紫色土 > 黄壤 > 漂洗水稻土, 而同一 LMWOA 对土壤 Al 活化的影响均表现为黄壤 > 漂洗水稻土 > 酸性紫色土, 与各土壤游离 Al 含量顺序一致, 但与交换性  $Al^{3+}$  顺序不一致。由于交换性  $Al^{3+}$ 、游离 Al、无定形 Al、络合 Al 是 Al 活化的主要来源<sup>[18]</sup>, 由表 1 可知, 黄壤各形态 Al 含量均高于漂洗水稻土, 因而无论是 TPs 还是 LMWOAs, 其对不同土壤 Al 的活化均表现为黄壤 > 漂洗水稻土。李九玉等<sup>[15, 18-19]</sup> 在可变电荷土壤 Al 溶出的研究中也认为不同土壤 Al 溶出量有差异, 表明土壤类型也是影响 Al 活化的重要因素。土壤中的游离 Fe 是吸附 LMWOAs 的重要载体, 将直接影响 Al 活化及分布<sup>[19]</sup>, 但本文中土壤 Al 的活化量与对应的土壤游离 Fe 含量(表 1)并不完全一致, 说明游离 Fe 含量不是 LMWOAs 活化土壤 Al 的唯一影响因素。



注:不同小写字母表示同种土壤不同 TP、LMWOA 处理元素活化量差异性显著 ( $p < 0.05$ ), 不同大写字母表示同一 TP、LMWOA 处理不同土壤之间元素活化量差异显著 ( $p < 0.05$ )。下同 Note: Different lowercase letters indicate significant differences in mobilization of Si, Al and Fe between different treatments of TPs and LMWOAs in the same soil at the 0.05 level. Different capital letters indicate significant differences in mobilization of Si, Al and Fe between different soils under the same TPs or LMWOAs treatment at the 0.05 level. The same below

图 1 不同 TP 和 LMWOA 处理对土壤 Si、Al、Fe 活化量和浸提液 pH 的影响  
Fig. 1 Effect of TPs and LMWOAs on mobilization of soil Si, Al and Fe and pH of extractants

TP 与 LMWOA 种类及土壤类型成为影响土壤 Al 活化的两个重要方面, 最终表现出 TPs 对漂洗水稻土和黄壤 Al 活化的促进作用弱于 LMWOAs, 对酸性紫色土 Al 活化的促进作用强于苹果酸而弱于草酸和柠檬酸的特征。

**2.1.3 铁** Fe 是地壳中含量仅次于 Al 的金属元素, 是植物必需的营养元素, 其生物地球化学循环与养分循环、污染土壤修复和全球变化有密切关系。Fe 的络合淋溶也是土壤灰化中的重要过程。图 1 表明, 与 Si、Al 一样, 不同 TP 和 LMWOA 的土壤 Fe 活化量在漂洗水稻土和黄壤上均表现为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸 > EGCG > 儿茶素 > 茶叶提取物 > CK (相对于 CK, 苹果酸和 TPs 不能显著促进二者的活化), 而在酸性紫色土上则表现为草酸 > 儿茶素 > EGCG > 柠檬酸 > 茶叶提取物 > 苹果酸 > CK (相对于 CK, 苹果酸不能显著促进其活化); 草酸对土壤 Fe 活化的促进作用显著强于其他 LMWOAs 和

TPs, 可能与少量的草酸即可将 Fe 的溶解度提高几个数量级有关<sup>[2,3]</sup>。

三种 TPs 仍然是茶叶提取物对同一土壤 Fe 的活化最弱, 也可用分子量大小来解释<sup>[20]</sup>。3 种 LMWOAs 对同一土壤 Fe 活化量的影响表现为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸, 而同等浓度 ( $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) 条件下, 曾清如等<sup>[12]</sup>的研究结果为柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸, 宋金凤等<sup>[24]</sup>也将柠檬酸对暗棕壤 Fe 活化的效应强于草酸归因于柠檬酸对 Fe 较强的络合能力。除草酸外, 其余 LMWOAs 和 TPs 对不同土壤 Fe 的活化能力均为酸性紫色土 > 黄壤 > 漂洗水稻土, 与其全 Fe 含量 (表 1) 高低一致。

TPs 对不同土壤 Si、Al 和 Fe 的活化量均以酸性紫色土最大, 尤其是 TPs 对酸性紫色土 Si 的活化量, 甚至高于 LMWOAs, 证明了 TPs 通过络合作用和质子作用在初育土矿质元素的活化过程中确实能够发挥重要作用, 预示在种茶过程中其可能更有利

于初育土向地带性土壤演化。今后应进一步加强TPs对初育土纲Si、Al和Fe活化与迁移的系统研究。

**2.1.4 硅、铝、铁活化量的比较** TPs和LMWOAs均可通过络合作用来促进土壤Si、Al、Fe的活化,还可分别通过质子作用(包括 $H^+$ 对交换性 $Al^{3+}$ 和 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 的解吸和 $H^+$ 对Al、Fe矿物的溶解)促进Al、Fe溶解和还原溶解加速Fe溶解<sup>[1,4,11,19-20,25]</sup>。在同等条件下,TPs和苹果酸对同一土壤Si、Al、Fe的活化量均为 $Al > Si > Fe$ ,而草酸为 $Al > Fe > Si$ ;柠檬酸对黄壤和酸性紫色土Si、Al、Fe的活化量为 $Al > Fe > Si$ ,而漂洗水稻土为 $Al > Si > Fe$ 。TPs和LMWOAs对3种土壤Si、Al、Fe活化量的影响整体上均为 $Al > Fe$ 和 $Al > Si$ ,这可能与TPs和LMWOAs解离的 $H^+$ 能对土壤交换性 $Al^{3+}$ 进行快速解吸<sup>[18,21]</sup>有关。李平和王兴祥<sup>[17]</sup>在LMWOAs对红壤Si、Al淋失的影响研究中认为Si淋出量 $> Al$ 淋出量。虽然各土壤矿质元素全量均为 $Si > Al$ (表1),但在本试验浸提2h的过程中,交换态Al、游离Al、无定形Al、络合Al等均已得到较为充分的溶解,而短程有序的硅酸盐和铝硅酸盐的溶解贡献很小,因此Si活化量较少<sup>[18,26-27]</sup>。

## 2.2 茶多酚和低分子有机酸对土壤钙、镁、钾、钠活化的影响

Ca、Mg、K是植物必需的营养元素,其活化有利于植物养分的供应;Ca、Mg、K、Na等盐基离子的淋失将一方面导致植物营养的缺乏,一方面导致土壤的酸化。

**2.2.1 钙** 据图2,TPs和LMWOAs对漂洗水稻土Ca的活化量表现为苹果酸 $>$ 草酸 $>$ 柠檬酸 $>$ 儿茶素 $>$ EGCG $>$ 茶叶提取物 $>$ CK,黄壤为苹果酸 $>$ 草酸 $>$ EGCG $>$ 柠檬酸 $>$ 儿茶素 $>$ 茶叶提取物 $>$ CK,酸性紫色土则为苹果酸 $>$ 草酸 $>$ 儿茶素 $>$ 柠檬酸 $>$ EGCG $>$ CK $>$ 茶叶提取物。相对于CK而言,柠檬酸和3种TPs均不能显著促进黄壤和酸性紫色土Ca的活化。

三种LMWOAs对各土壤Ca的活化量均为苹果酸 $>$ 草酸 $>$ 柠檬酸,而李平和王兴祥<sup>[17]</sup>在LMWOAs对红壤Ca淋失的影响研究认为Ca的淋出量为柠檬酸 $>$ 苹果酸 $>$ 草酸。虽然苹果酸处理的三种土壤Ca的活化量均显著高于草酸,但这并不意味着苹果酸对Ca的活化能力强于草酸,因为草酸与活化出的Ca生成沉淀后不能进入测定

系统<sup>[28]</sup>。

TPs和LMWOAs对土壤Ca的活化量均为漂洗水稻土 $>$ 黄壤 $>$ 酸性紫色土,其中,草酸在各土壤间无显著差异;柠檬酸在黄壤与酸性紫色土之间无显著差异,但漂洗水稻土显著强于黄壤和酸性紫色土;苹果酸、茶叶提取物、儿茶素和EGCG为两两土壤间差异显著。

**2.2.2 镁** 据图2,TPs和LMWOAs对3种土壤Mg的活化量总体上均为苹果酸 $>$ 柠檬酸 $>$ 草酸 $>$ 茶叶提取物 $>$ EGCG或儿茶素 $>$ CK。相对于CK,3种LMWOAs均能显著促进土壤Mg的活化;3种TPs均能显著促进漂洗水稻土Mg的活化,但不能显著促进黄壤Mg的活化。李平和王兴祥<sup>[17]</sup>在LMWOAs对红壤Mg淋失的影响研究认为Mg淋出量为柠檬酸 $>$ 苹果酸 $>$ 草酸。在3种TPs中,茶叶提取物和EGCG对黄壤Mg的活化显著强于漂洗水稻土和酸性紫色土,但漂洗水稻土与酸性紫色土之间无显著差异;儿茶素对Mg的活化在3种土壤间无显著差异。与Ca不同,3种LMWOAs对土壤Mg的活化量均为酸性紫色土 $>$ 黄壤 $>$ 漂洗水稻土,但柠檬酸对Mg的活化在漂洗水稻土与黄壤间无显著差异,苹果酸对Mg的活化在黄壤与酸性紫色土间无显著差异。

**2.2.3 钾** 据图2,TPs和LMWOAs对漂洗水稻土K的活化量为柠檬酸 $>$ 苹果酸 $>$ 草酸 $>$ 茶叶提取物 $>$ EGCG $>$ 儿茶素 $>$ CK,李平和王兴祥<sup>[17]</sup>在LMWOAs对红壤K淋失的影响研究中也认为K淋出量为柠檬酸 $>$ 苹果酸 $>$ 草酸;对黄壤K的活化量为苹果酸 $>$ 柠檬酸 $>$ 草酸 $>$ 茶叶提取物 $>$ EGCG $>$ CK $>$ 儿茶素(与CK相比,茶叶提取物对黄壤K的活化无显著促进作用);对酸性紫色土K的活化量则为草酸 $>$ 柠檬酸 $>$ 苹果酸 $>$ 儿茶素 $>$ EGCG $>$ 茶叶提取物 $>$ CK,其草酸 $>$ 柠檬酸 $>$ 苹果酸的结果与LMWOAs对紫色母岩K活化的影响试验<sup>[29]</sup>和LMWOAs作用下棕壤、褐土K的释放动力学试验<sup>[30]</sup>结果一致,是交换、酸溶、络合等综合作用的结果<sup>[29-30]</sup>。3种TPs对土壤K的活化量均为漂洗水稻土 $>$ 酸性紫色土 $>$ 黄壤,黄壤显著低于漂洗水稻土和酸性紫色土。在3种LMWOAs中,草酸和柠檬酸对土壤K的活化量均为漂洗水稻土 $>$ 酸性紫色土 $>$ 黄壤,漂洗水稻土显著高于黄壤和酸性紫色土;苹果酸对土壤K的活化为漂洗水稻土 $>$ 黄壤 $>$ 酸性紫色土,且两两之间差异显著。

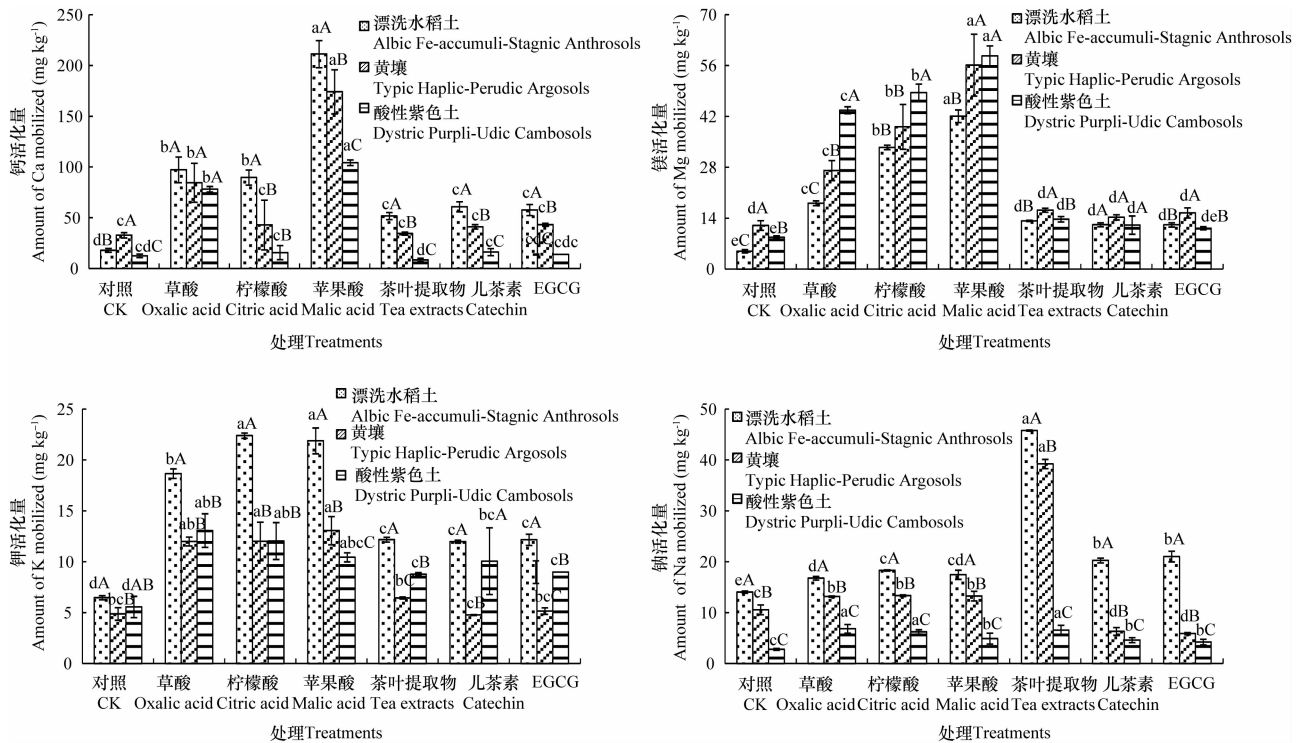


图2 不同TP和LMWOA处理对土壤Ca、Mg、K和Na活化量的影响

Fig. 2 Effect of TPs and LMWOAs on mobilization of Ca, Mg, K and Na relative to treatment

**2.2.4 钠** 据图2,各TP和LMWOA对漂洗水稻土Na的活化量为茶叶提取物 > EGCG > 儿茶素 > 柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸 > CK;黄壤为茶叶提取物 > 柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸 > CK > 儿茶素 > EGCG (与CK相比,EGCG和儿茶素不但不能促进其活化,反而有抑制其活化的作用),李平和王兴祥<sup>[17]</sup>在LMWOAs对红壤Na淋失的影响研究中也认为Na的淋出量为柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸;酸性紫色土为草酸 > 茶叶提取物 > 柠檬酸 > 苹果酸 > 儿茶素 > EGCG > CK。同一TP或LMWOA对不同土壤Na的活化量差异显著,大小均为漂洗水稻土 > 黄壤 > 酸性紫色土,这与各土壤交换性Na<sup>+</sup>含量(表1)高低顺序不一致。对漂洗水稻土和黄壤而言,TPs或LMWOAs对Na的活化量均大于土壤交换态Na,表明部分Na来源于土壤矿物的风化;而TPs或LMWOAs作用下酸性紫色土Na的活化量小于交换性Na<sup>+</sup>含量,则可能是相当一部分活化出的Na被土壤胶体所吸附。EGCG、儿茶素对黄壤Na的活化量较CK更低,则可能是其促进矿物风化的同时进入水溶液的大部分Na被较有机配体竞争能力更强的土壤固相所吸附所致<sup>[31]</sup>。

**2.2.5 钙、镁、钾、钠活化量比较** TPs和LMWOAs浸提土壤使可溶性盐基离子含量增加,实际上是土壤缓冲TPs和LMWOAs作用的一种表现<sup>[17,32]</sup>,TPs和LMWOAs解离出的H<sup>+</sup>、有机配体的数量和盐基离子含量及其与土壤胶体的亲和能力等因素将直接导致TPs和LMWOAs对Ca、Mg、K、Na活化的差异。各TP和LMWOA作用下,3种土壤均表现出Ca > Mg > K的特征,原因可能如下:尽管交换性盐基离子从土壤胶体解吸的先后顺序依次为K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>,但交换性盐基离子含量为Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>(表1),同时LMWOAs通过络合活化的K量远小于同等条件下其对二价和三价离子的活化量<sup>[32-33]</sup>,从而导致LMWOAs作用下盐基离子活化量表现为Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>;TPs对Ca有一定的络合能力<sup>[34]</sup>,与Mg、K不发生络合反应<sup>[35]</sup>,其对土壤Mg、K的活化途径主要依赖TPs解离出的H<sup>+</sup>对土壤胶体吸附点位上的交换性盐基离子的解吸作用,同时由于交换性盐基离子含量为Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>,因此TPs作用下盐基离子活化量也表现为Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>。

表 2 不同 TP 和 LMWOA 作用下土壤盐基离子活化总量

Table 2 Effects of TPs and LMWOAs on total amounts of soil base cations mobilized relative to treatment ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

土壤类型 Soil type	对照 CK	草酸 Oxalic acid	柠檬酸 Citric acid	苹果酸 Malic acid	茶叶提取物 Tea extracts	儿茶素 Catechin	EGCG
漂洗水稻土 Albic Fe-accumuli-Stagnic Anthrosols	43.33eB	150.8bA	163.8bA	292.7aA	123.0cA	105.3dA	103.0dA
黄壤 Typic Haplic-Perudic Argosols	60.14eA	136.7bA	107.4bcB	256.6aA	96.36cdB	66.39deB	69.67deB
酸性紫色土 Dystric Purpli-Udic Cambosols	29.59eC	141.8bA	82.45cB	178.3aB	37.43deC	42.88dC	38.21deC

注:不同小写字母表示同种土壤不同 TP、LMWOA 处理盐基离子活化总量差异性显著 ( $p < 0.05$ ),不同大写字母表示同一 TP、LMWOA 处理不同土壤之间盐基离子活化总量差异显著 ( $p < 0.05$ ) Note: Different lowercase letters indicate significant differences in total amount of base cations mobilized in the same soil between treatments of TPs and LMWOAs at the 0.05 level. Different capital letters indicate significant differences in total amount of base cations mobilized between soils under the same TPs or LMWOAs treatment at the 0.05 level

据表 2,TPs 和 LLMWOAs 对漂洗水稻土盐基离子活化总量的影响表现为苹果酸 > 柠檬酸 > 草酸 > 茶叶提取物 > 儿茶素 > EGCG > CK,黄壤表现为苹果酸 > 草酸 > 柠檬酸 > 茶叶提取物 > EGCG > 儿茶素 > CK,酸性紫色土表现为苹果酸 > 草酸 > 柠檬酸 > 儿茶素 > EGCG > 茶叶提取物 > CK,但较 CK 而言,3 种 LMWOAs 均能显著促进各土壤盐基离子的活化,3 种 TPs 均能显著促进漂洗水稻土盐基离子的活化,而只有茶叶提取物能显著促进黄壤盐基离子的活化,只有儿茶素能显著促进酸性紫色土盐基离子的活化。李平和王兴祥<sup>[17]</sup>在 LMWOAs 对红壤盐基离子淋失的影响研究表明盐基离子总淋出量为柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸。就不同土壤而言,在 3 种 LMWOAs 中,草酸对盐基离子的活化总量在 3 种酸性土壤间无显著差异,柠檬酸对盐基离子的活化总量为漂洗水稻土显著

高于黄壤和酸性紫色土,但黄壤和酸性紫色土之间无显著差异;苹果酸对盐基离子的活化总量为酸性紫色土显著低于漂洗水稻土和黄壤,但漂洗水稻土和黄壤间无显著差异。3 种 TPs 作用下盐基离子活化总量均为漂洗水稻土 > 黄壤 > 酸性紫色土,且两两之间差异显著,表明漂洗水稻土若改种茶树,可能会加速土壤盐基离子,尤其是 Ca、Mg、K 的活化与迁移。今后应进一步加强漂洗水稻土改种茶树后盐基离子活化与迁移的系统研究。

### 2.3 浸提液各测定指标间的相关关系

相关分析结果(表 3)表明,浸提液 pH 与 Si、Al、Fe、Ca、Mg、K 均呈极显著负相关关系,即浸提液 pH 越低,对 Si、Al、Fe 及 Ca、Mg、K 的活化效果越显著。浸提液 pH 均为酸性(图 1),说明质子作用是促进土壤矿物质元素活化的重要方面;Fe 的活化量与 Eh 呈

表 3 TPs 和 LMWOAs 浸提液各测定指标间的相关关系

Table 3 Correlations between the indices for determination in the TPs and LMWOAs extraction experiments ( $n = 63$ )

	pH	Eh	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na
pH	1								
Eh	0.104	1							
Si	-0.186	-0.252	1						
Al	-0.698**	-0.202	0.374**	1					
Fe	-0.571**	-0.412**	0.551**	0.930**	1				
Ca	-0.538**	-0.077	-0.047**	0.238	0.123	1			
Mg	-0.763**	-0.104	-0.052	0.298	0.152	0.631**	1		
K	-0.628**	0.028	0.340**	0.402**	0.305*	0.677**	0.472**	1	
Na	0.049	0.094	-0.257*	-0.081	-0.156	-0.147	-0.162	0.218	1

注:\*\*,极显著相关;\* ,显著相关 Note: \*\*, Correlation is significant at the 0.01 level; \* , Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

极显著负相关关系 ( $n = 63$ ,  $R^2 = -0.412$ ,  $p < 0.01$ ), 说明了 TP 和 LMWOAs 可通过还原溶解促进 Fe 的活化。Si、Al、Fe、K 相互间呈显著或极显著正相关关系, 表明含 Al、Fe、K 的硅酸盐矿物风化导致其同步活化。Ca、Mg、K 两两之间也呈极显著正相关关系, 表明 TP 和 LMWOAs 同时促进交换性  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  的活化。Si 与 Na、Ca 呈显著或极显著负相关关系, 表明 TP 和 LMWOAs 在促进 Si 与 Ca、Na 活化方面呈此消彼长的特征。

### 3 结 论

TPs 和 LMWOAs 对不同土壤同一矿质元素及同一土壤不同矿质元素的活化效应不同, 活化能力与物质酸碱、络合与离解、吸附与解吸、氧化与还原等性质有关。对于 Si、Al、Fe, 各 TP 均为对酸性紫色土的活化效应最强, 在 3 种 LMWOAs 中, 对不同土壤的活化效应均为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸。TPs 与 LMWOAs 相比, 其活化效应在漂洗水稻土和黄壤上为 LMWOAs > TPs, 而在酸性紫色土上则为 TPs > 苹果酸(在 Si 的活化方面甚至为 TPs > LMWOAs), 证明了 TPs 通过络合作用和质子作用在初育土脱硅过程中确实能够发挥重要作用, 预示其在种茶过程中可能更有利于向地带性土壤演化。TPs 和 LMWOAs 对 3 种土壤 Si、Al 和 Fe 的活化量均表现为 Al > Fe、Al > Si, 且 Si、Al、Fe 呈同步活化的特征, 表明 Al 可能更有效地与 TPs 和 LMWOAs 络合而降低其毒害, 但 Al 络合物进入水体可能会加剧对生态环境的危害。在盐基离子方面, 对土壤 Ca 的活化均为苹果酸 > TPs, 对土壤 Mg、K 的活化均为 LMWOAs > TPs, 对土壤 Na 的活化却为茶叶提取物 > 柠檬酸 > 苹果酸(在漂洗水稻土上甚至表现为 TPs > LMWOAs)。LMWOAs 和 TPs 对土壤盐基离子, 尤其是 Ca、K、Na 的活化, 均以漂洗水稻土最强, 表明漂洗水稻土若改种茶树, 可能会加速其 Ca、K 的活化与迁移, 这一方面可提高其生物有效性, 但另一方面则可能加速土壤酸化。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Lundström U S, Breemen N V, Bain D. The podzolization process: A review. *Geoderma*, 2000, 94(2/4): 91—107
- [ 2 ] 丁永祯, 李志安, 邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能. *土壤*, 2005, 37(3): 243—250. Ding Y Z, Li Z A, Zou B. Low molecular weight organic acids in soil and its ecological function (In Chinese). *Soils*, 2005, 37(3): 243—250
- [ 3 ] Kennedy J A, Powell H K J. Polyphenol interactions with aluminum (III) and iron(III): Their possible involvement in the podzolization process. *Australian Journal of Chemistry*, 1985, 38(6): 879—888
- [ 4 ] Shapolova E G, Lomovsky O I. Mechanochemical solubilization of silicon dioxide with polyphenol compounds of plant origin. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2013, 39(7): 765—770
- [ 5 ] Hättenschwiler S, Vitousek P M. The role of polyphenols in terrestrial ecosystem nutrient cycling. *Trends in Ecology & Evolution*, 2000, 15(6): 238—243
- [ 6 ] 付美云, 周立祥. 植物多酚在环境保护与农业生产中的应用. *应用生态学报*, 2004, 15(9): 1673—1677. Fu M Y, Zhou L X. Application of plant polyphenols in environmental protection and agricultural production (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(9): 1673—1677
- [ 7 ] Wickremasinghe K N, Sivasubramaniam S, Nalliah P. Urea hydrolysis in some tea soils. *Plant and Soil*, 1981, 62(3): 473—477
- [ 8 ] 李庆康, 丁瑞兴, 黄瑞采. 茶树凋落物在茶园土壤系统物质流中的意义. *茶叶*, 1988(2): 12—15. Li Q K, Ding R X, Huang R C. Significance of tea litter in the material flow system of the tea garden soil (In Chinese). *Tea*, 1988(2): 12—15
- [ 9 ] 俞慎, 何振立, 陈国潮, 等. 不同树龄茶树根层土壤化学特性及其对微生物区系和数量的影响. *土壤学报*, 2003, 40(3): 433—439. Yu S, He Z L, Chen G C, et al. Soil chemical characteristics and their impacts on soil microflora in the root layer of tea plants with different cultivating ages (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(3): 433—439
- [ 10 ] 王晓萍. 茶根分泌有机酸的分析研究初报. *茶叶科学*, 1994, 14(1): 17—22. Wang X P. Analysis of tea root exudation of organic acids (In Chinese). *Journal of Tea Science*, 1994, 14(1): 17—22
- [ 11 ] 刘志光, 徐仁扣. 几种有机化合物对土壤中Fe与Mn的氧化物还原和溶解作用. *环境化学*, 1991, 10(5): 43—49. Liu Z G, Xu R K. Reductive dissolution of Fe and Mn oxides in soils by some organic compounds (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 1991, 10(5): 43—49
- [ 12 ] 曾清如, 周细红, 廖柏寒, 等. 低分子有机酸对茶园土壤中Al、F、P、Cu、Zn、Fe、Mn的活化效应. *茶叶科学*, 2001, 21(1): 48—52. Zeng Q R, Zhou X H, Liao B H, et al. Activation of low-molecular-weight organic acids on Al, F, P, Cu, Zn, Fe and Mn in soils of tea garden (In Chinese). *Journal of Tea Science*, 2001, 21(1): 48—52
- [ 13 ] 张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法. 北京: 科学出版社, 2012: 39—171. Zhang G L, Gong Z T. Soil survey laboratory methods (In Chinese). Beijing: Science Press, 2012: 39—171
- [ 14 ] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 74—79. Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000: 74—79
- [ 15 ] Li J Y, Xu R K, Ji G L. Dissolution of aluminum in variably



- charged soils as affected by low-molecular-weight organic acids. *Pedosphere*, 2005, 15(4): 484—490.
- [16] 孔明明, 郑世学, 黄丽, 等. 低分子量有机酸培养下几种层状硅酸盐矿物的变化. *土壤*, 2013, 45(2): 285—290. Kong M M, Zheng S X, Huang L, et al. Changes of phyllosilicates cultivated by low-molecular-weight organic acids (In Chinese). *Soils*, 2013, 45(2): 285—290
- [17] 李平, 王兴祥. 几种低分子量有机酸淋溶对土壤铝、硅及盐基离子淋失的影响. *土壤*, 2006, 38(4): 441—447. Li P, Wang X X. Effects of soil leaching with low-molecular-weight organic acids on leaching loss of soil aluminum, silicon and base ions (In Chinese). *Soils*, 2006, 38(4): 441—447
- [18] Li J Y, Xu R K, Tiwari D, et al. Mechanism of aluminum release from variable charge soils induced by low-molecular-weight organic acids: Kinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(11): 2755—2764
- [19] 李九玉, 徐仁扣, 龙伦明. 低分子量有机酸对可变电荷土壤铝活化动力学的影响. *土壤学报*, 2012, 49(4): 708—715. Li J Y, Xu R K, Long L M. Effect of low-molecular-weight organic acids on dynamics of mobilization of Al in variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(4): 708—715
- [20] Schmidt M A, Gonzalez J M, Halvorson J J, et al. Metal mobilization in soil by two structurally defined polyphenols. *Chemosphere*, 2013, 90(6): 1870—1877
- [21] 徐仁扣, 季国亮, 蒋新. 低分子量有机酸对高岭石中铝释放的影响. *土壤学报*, 2002, 39(3): 334—340. Xu R K, Ji G L, Jiang X. Effect of low-molecular-weight organic acids on the aluminum release from kaolinite (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(3): 334—340
- [22] 李九玉, 徐仁扣. 不同 pH 下低分子量有机酸对黄壤中铝活化的影响. *环境化学*, 2005, 24(3): 275—278. Li J Y, Xu R K. Effect of low-molecular-weight organic acids on the mobilization of aluminum in yellow soil (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 2005, 24(3): 275—278
- [23] Graustein W C, Cromack K, Sollins P. Calcium oxalate: Occurrence in soils and effect on nutrient and geochemical cycles. *Science*, 1977, 198(4323): 1252—1254
- [24] 宋金凤, 宋利臣, 崔晓阳, 等. 低分子量有机酸/盐对森林暗棕壤铁的释放效应. *土壤通报*, 2008, 39(2): 315—320. Song J F, Song L C, Cui X Y, et al. Effects of low-molecular-weight organic acids/salts on iron release of dark brown forest soil (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(2): 315—320
- [25] Northup R R, Dahlgren R A, McColl J G. Polyphenols as regulators of plant-litter-soil interactions in northern California's pygmy forest: A positive feedback. *Biogeochemistry*, 1998, 42(1/2): 189—220
- [26] 王代长, 蒋新, 贺纪正, 等.  $H^+$  和有机酸对可变电荷土壤铝释放的动力学研究. *地球化学*, 2006, 35(6): 651—659. Wang D C, Jiang X, He J Z, et al. Kinetics of aluminum release in variable charge soils under  $H^+$  and organic acids (In Chinese). *Geochimica*, 2006, 35(6): 651—659
- [27] 李九玉, 徐仁扣. 柠檬酸存在下酸性土壤中铝溶解动力学的初步研究. *生态环境*, 2004, 13(4): 641—642. Li J Y, Xu R K. Preliminary study on the kinetics of Al dissolution in acid soils in presence of citric acid (In Chinese). *Ecology and Environment*, 2004, 13(4): 641—642
- [28] Huang W L, Longo J M. The effect of organics on feldspar dissolution and the development of secondary porosity. *Chemical Geology*, 1992, 98(3/4): 271—292
- [29] 江长胜, 杨剑虹, 魏朝富, 等. 低分子量有机酸对紫色母岩中钾释放的影响. *植物营养与肥料学报*, 2002, 8(4): 441—446. Jiang C S, Yang J H, Wei C F, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on potassium release from purple rocks (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2002, 8(4): 441—446
- [30] 王东升, 王君. 低分子量有机酸作用下土壤矿物钾释放机制. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2009, 28(增): 259—261. Wang D S, Wang J. Mechanism of soil mineral potassium release extracted by low-molecular-weight organic acids (In Chinese). *Journal of Liaoning Technical University (Natural Science Edition)*, 2009, 28(suppl.): 259—261
- [31] 凌大炯, 章家恩, 黄倩春, 等. 模拟酸雨对砖红壤盐基离子迁移和释放的影响. *土壤学报*, 2007, 44(3): 444—450. Ling D J, Zhang J E, Huang Q C, et al. Influences of simulated acid rain on leaching and release of base cations in Latosol (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(3): 444—450
- [32] Jones D L, Darrah P R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. *Plant and Soil*, 1994, 166(2): 247—257
- [33] 崔建宇, 任理, 王敬国, 等. 有机酸影响矿物钾释放的室内试验与数学模拟. *土壤学报*, 2002, 39(3): 341—350. Cui J Y, Ren L, Wang J G, et al. Effect of organic acids on mobilization of K from K-bearing minerals and stochastic simulation of dynamic K release (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(3): 341—350
- [34] 郭炳莹, 程启坤. 茶汤组分与金属离子的络合性能. *茶叶科学*, 1991, 11(2): 139—144. Guo B Y, Cheng Q K. Complex of tea infusion components with metal ions (In Chinese). *Journal of Tea Science*, 1991, 11(2): 139—144
- [35] Hider R C, Liu Z D, Khodr H H. Metal chelation of polyphenols. *Methods in Enzymology*, 2001, 335: 190—203

## DIFFERENCE BETWEEN TEA POLYPHENOLS AND LOW-MOLECULAR-WEIGHT ORGANIC ACIDS IN EFFECT OF MOBILIZING SOIL MINERAL ELEMENTS

He Gang Yuan Dagang<sup>†</sup> Zhao Yan Luo Qiang Zhang Dongpo Wang Changquan

(College of Resources and Environment, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

**Abstract** Experiments were carried out using extractants prepared out of deionized water with tea polyphenols (TPs, including tea extracts, catechin and epigallocatechin gallate) and low-molecular-weight organic acids (LMWOAs, including oxalic acid, citrate acid and malic acid) 5 mmol L<sup>-1</sup> each in concentration, separately, to extract 3 types of acid soil (Albic Fe-accumuli-Stagnic Anthrosols, Typic Haplic-Perudic Argosols and Dystric Purpli-Udic Cambosols) for comparison between the two groups of extractants in effect of mobilizing soil mineral elements in the soils. Results show that the effects of TPs mobilizing soil Si, Al and Fe were higher in Dystric Purpli-Udic Cambosols than in Albic Fe-accumuli-Stagnic Anthrosols and Typic Haplic-Perudic Argosols, the three organic LMWOAs differed in the effect, displaying an order of oxalic acid > citric acid > malic acid, and their effects were more significant than TPs' in the Albic Fe-accumuli-Stagnic Anthrosols and in the Typic Haplic-Perudic Argosols, but not in the Dystric Purpli-Udic Cambosols, where TPs were higher than malic acid in the effect (especially in effect of mobilizing Si, TPs were even higher than all the LMWOAs), which demonstrates that TPs really play an important role in desilicating primitive soil through complexing action and proton effect, and hence predicts that tea cultivation may be conducive to the evolution of the soils into zonal soils; The effects of TPs and LMWOAs were more significant on Al than on that Si and Fe in all the three soils, and moreover, mobilization of Si, Al and Fe occurred simultaneously, which indicates that TPs and LMWOAs may get complexed more efficiently with Al, thus lowering its toxicity, but on the other hand, increasing its mobility and facilitating its entrance into water body and the environment. In terms of effect mobilizing soil base ions, in case of Ca, malic acid was higher than TPs; in the case of Mg and K, LMWOAs were higher than TPs; and in the case of Na, tea extracts ranked first, and were followed by citric acid and then malic acid, and in Albic Fe-accumuli-Stagnic Anthrosols, TPs were higher than LMWOAs. The effects of LMWOAs and TPs mobilizing soil base cations, especially Ca, K and Na, were the highest in Albic Fe-accumuli-Stagnic Anthrosols, and the three base cations though followed an order of Ca > Mg > K in amount mobilized, they were being mobilized simultaneously. So the use of Albic Fe-accumuli-Stagnic Anthrosols for tea cultivation would promote mobilization and migration of Ca, K and Na, which would improve bioavailability of these base cations on the one hand and accelerate soil acidification on the other. It is, therefore, essential to further intensify systematic study of the effects of TPs on mobilization and migration Si, Al and Fe in primitive soils and the effects of conversion of Albic Fe-accumuli-Stagnic Anthrosols into tea gardens on mobilization and migration of base cations in the soil.

**Key words** Tea polyphenols; Low-molecular-weight organic acids; Mineral elements; Mobilization

(责任编辑:檀满枝)